1)

Prix Laroze 1901 (1)

Sur l'analyse de quelques produits sidérurgiques

Mémoire présenté pour le Prix Laroze
par M. Jouve

1901

Les fontes, aciers et fers contiennent un grand nombre d'Impuretés, pour les dosages desquelles de nombreux procédés ont été decrits. Tous ces procedés s'appliquent très bien quand on est en presence d'au moins 95% de fer.

Depuis quelque temps, l'industrie emploie des alliages contenant outre du fer, de grandes proportions d'autres éléments qui en modifient les propriétés mécaniques ou qui leur communiquent des usages spéciaux.

Tels sont les ferro-siliciums, contenant de 10 à 80% de silicium, des ferro-chromes très riches (15-30%), des spiegeleisen de toutes teneurs, etc etc; enfin, des alliages mixtes, tels que les silico-spiegel.

Les elements interressants au point de vue dosage, dans ces produits, sont, outre leurs constituants (Fe. Cr. Mn. Si.), leurs impuretés : C. S. Ph.

Ces dosages offrent quelques difficultés dues à leur resistance aux agents chimiques et presentent quelques causes d'erreurs.

Nous prendrons comme type, les ferro-siliciums dont l'analyse est certainement la plus difficile: Dès que la teneur atteint 15 à 20% l'attaque par l'acide azotique est presque nulle et tout à fait nulle à 22% même sous pression, en tubes scellés; l'acide chlorhydrique concentré attaque difficilement, même à l'ébullition. Seul l'acide fluorhydrique produit une attaque rapide, mais l'emploi est limité par le prix des vases necessaires, de plus, tout le silicium devient fluorure de silicium gazeux, peu facile à recueillir analytiquement.

Dosage du silicium. – 1° Par les acides: a. Le seul procédé decrit est celui de Campredon, qui se sert de HCl bromé, à chaud; mais à la temperature d'operation, le brome s'en va très facilement, son adjonction est presque inutile. L'attaque est très lente et incomplète quand la teneur depasse 23-24%. Cependant, ce procédé donne d'excellents resultats pour les

ferrosiliciums provenant des hauts-fourneaux c'est à dire titrant au plus 12-14%.

b.- L'emploi de l'acide chlorhydrique chaud peut se faire jusqu'à des teneurs voisines de 27-28% (richesse généralement demandée), en employant le procédé suivant, que nous avons employé le premier. On additionne à l'acide chlorhydrique concentré de 5 à 10% de son poids d'une solution de perchlorure de fer à 45°. On opère à l'ébullition au bain de sable (Nous avons trouvé infiniment plus avantageux, tant au point de vue de la régularité du chauffage, qu'à celui d'éviter tout soubresaut, d'employer un bain de limaille de fonte, obtenu en tamisant la tournure de fonte industrielle). Dans ces conditions l'attaque est terminée en une demie heure, tout au plus. On ajoute alors de l'acide sulfurique au 1/2 (Campredon) et on chauffe pour chasser HCl et jusqu'à ce que la température atteigne 200° environ. Dès ce moment, la silice est totalement insolubilisée, on reprend par HCl étendue bouillant, on filtre, calcine et pèse (facteur 0,4667). Résultats exacts.

2° Par les bases.- On attaque environ 25 centigr. de ferrosilicium finement pulvérisé (tamis n° 200) par la potasse ou la soude fondue, cette dernière vaut mieux, car l'attaque se fait mieux et à une température plus basse; de plus le silicate de soude formé est plus fusible et plus fluide que le silicate de potasse

L'opération peut se faire au creuset d'argent, mais il y a deux inconvénients : 1° la temp. d'attaque est assez voisine du point de fusion de l'argent, et le creuset se perce facilement ; 2° L'alcali fondu attaque le creuset, soit en filtrant au travers, soit en formant un alliage du métal alcalin et de l'argent. En tout cas, un creuset d'Ag. après quelque temps d'usage, devient mat, se gonfle légèrement et lavé à fond, abandonne toujours un peu d'alcali à l'eau; de plus si on le chauffe, il fond bien au dessous de la température de fusion de l'argent et la partie qui a été en contact avec l'alcali est fondue la première.

Nous avons cherché à éviter ou mieux à remplacer le creuset d'argent,

L'emploi du creuset de nickel était indiqué, mais au bout de peu de temps, un creuset en nickel pur a été mis hors d'usage, le métal était devenu grenu et le creuset s'est brisé. Nous avons alors fait usage d'un creuset en nickel contenant environ 10% de cobalt, sa résistance a été meilleure. La résistance a été parfaite avec un creuset que nous avons fait faire spécialement avec 90% de nickel et 10% de fer. Ce creuset est encore actuellement en usage (5 mois environ), sans la moindre détérioration autre qu'une oxydation superficielle. Les altérations des creusets se sont surtout produites avec le mélange usité pour le dosage du phosphore, mélange auquel a parfaitement résisté le creuset à 10% de fer. Nous croyons que l'usage de ce dernier est préférable.

Revenons à l'attaque sodique du ferro-silicium. Nous avons remarqué constamment que la majeure partie du fer est entrée en dissolution dans l'excès d'alcali, à l'état de ferrite alcalin, qui colore la masse en bleu. En reprenant par l'eau, ce ferrite se dédouble en Fe^2O^3 rouge brun et alcali. On reprend par HCl, la liqueur aqueuse & on évapore à sec. Ici nous ajouterons une observation importante: si l'on se contente d'évaporer à sec, au B.M. par exemple, on a une erreur due à ce que la silice n'est pas totalement insolubilisée; il est absolument nécessaire de porter la masse à 125°-130°, sans toutefois décomposer le perchlorure de fer en produits difficilement solubles, même dans les acides. Si l'on néglige cette précaution, il peut passer en solution, lors de la reprise par l'eau, une quantité de silice que nous avons vu aller jusqu'à 1.5 à 2%.

Donc, dans tous les cas où l'on a à peser ou séparer de la silice il est nécessaire de la porter à 125°-130° pour l'insolubiliser complètement.

3° <u>Par le chlore</u>. – Le chlore à chaud attaque totalement les ferrosiliciums en donnant du chlorure de fer et du chlorure de silicium.

On opère dans un tube de verre vert longuement étiré et dont la pointe plonge dans l'eau, où vient se décomposer le chlorure de silicium. On sature la liqueur par KOH et on évapore à sec avec HCl.

Il y a quelque chance d'erreur dans ce procédé: 1° si le chlore n'est pas rigoureusement exempt d'air, il y a combustion d'un peu de

silicium, qui devient silice laquelle reste dans la nacelle ; 2° si le chlore est insuffisamment sec, un peu de chlorure de silicium est décomposé, et la silice formée reste dans le tube ; 3°. Un peu de chlorure de silicium échappe à l'action de l'eau, d'où perte de silice.

En somme, le procédé au chlore, en plus des inconvenients d'une telle preparation, est sujet à erreur.

4° Par densité. – Nous n'examinerons ici que la critique de ce procédé qui est employé très couramment dans les usines.

Les densités du fer 7.8 et du silicium 2,5 étant prises comme termes extrêmes, on a une premiere idée de la richesse en silicium en prenant la densité du ferro-silicium, et comparant à une echelle proportionnelle.

Ce moyen d'analyse est un pur moyen de classement, car son approximation est faible. En effet, un ferro-silicium à 20 % (correspondant à Fe^2Si) aurait d = 5.5 tandis que la densité est reellement d = 7 (Moissan. Lebeau); un ferro-silicium à 33 % (FeSi) aurait d = 4.5, tandis qu'il a 6.17 (Lebeau - Jouve)

Cependant si nous prenons une echelle avec les quatre termes bien connus :

Si : 0.00		d = 7.8
Si : 20.00	%	d = 7.00
Si : 33.33		d = 6.17
Si : 100.00		d = 2.5

et que l'on complete la serie par le calcul, on a des chiffres qui repondent à peu près à l'exacte analyse (à 1 ou ½ % près)
La methode est expeditive, mais peu précise. Elle n'est utilisable qu'à l'usine de fabrication pour un classement rapide.

5° Procédé électrolytique. – Les resultats si commodes de l'électrolyse nous avaient tenté ; voici les resultats obtenus :

En prenant comme anode soluble du ferro-silicium, comme electrolyte une solution de soude à 15 %, comme cathode, une lame de platine tarée, on obtient sur celle-ci, un depot de silicium

noir, très adhérent, avec un courant très faible, tandis que le fer devient Fe^2O^3. Mais le dépôt est lent et difficile à obtenir totalement.

Cependant l'expérience nous a montré que les résultats étaient très exacts. à condition d'opérer avec du ferrosilicium très finement pulvérisé, que l'on dépose sur l'anode formée d'une lame de platine à bords relevés.

Le dépôt à la cathode est insoluble dans HCl & AzO^3H.

Avoir soin d'enlever la cathode du bain, avant d'arrêter le courant, car une petite partie de Si pourrait se redissoudre.

6° Procédé électromagnétique. – Les procédés de dosage de Si par pesée sont précis, mais longs, leur durée minimum est de deux heures, sans y comprendre le temps de la prise et pulvérisation de l'échantillon, or celle-ci est toujours difficultueuse, les ferrosiliciums étant très durs.

Ces méthodes sont inapplicables à l'usine même, où il s'agit de suivre heure par heure, les coulées de plusieurs fours, afin, soit de classer les produits obtenus, soit de rectifier la marche de la fabrication courante.

Le procédé suivant, que nous avons imaginé et mis en pratique avec succès, nous a donné de bons résultats dans cette voie.

Les ferrosiliciums avaient déjà été signalés comme peu magnétiques, nous avons remarqué que le magnétisme spécifique des alliages de fer et de silicium variait en raison inverse de leur teneur en silicium. C'est sur cette propriété que nous nous sommes basés. Pour effectuer la mesure de ce magnétisme, nous l'avons ramenée à deux pesées, opération plus à la portée d'un laboratoire d'analyses.

Le principe consiste à avoir une masse constante de ferro-silicium, autant que possible de forme géométrique invariable, placée à une distance constante et dans le champ magnétique d'un électro-aimant dont le flux magnétique est constant rigoureusement. c'est à dire dont la force attractive est invariable.

Au point de vue expérimental, le point délicat est l'obtention d'un flux constant. Nous pouvons y arriver de deux manières :

1° En prenant un courant primaire constant, c'est à dire d'un voltage et surtout d'un amperage fixes, nous atteindrons ainsi le resultat, car d'après Pouillet, les intensités electrochimiques sont proportionnelles aux intensités electro-magnetiques. D'ailleurs, la force magnetomotrice étant exclusivement fonction des amperes-tours, l'amperage seul a besoin d'être rigoureusement constant.

2° En se basant sur ce que lorsque l'intensité d'un courant augmente depuis zero, le moment magnetique de l'electro-aimant est d'abord sensiblement proportionnel à l'intensité du courant, la proportionnalité cesse dès que le courant atteint une certaine intensité, et enfin le moment magnetique reste invariable dès que le courant acquiert une certaine intensité suffisante, à partir de ce point l'electro-aimant est saturé. La force attractive est devenue maximum et par suite sensiblement constante.

On envoie donc un courant intense à travers l'electro-aimant et l'on obtient un flux magnetique constant. Il suffit d'observer la relation experimentale suivante pour la construction de la bobine

$$L = 16 \times V \quad \text{(fil de cuivre)}$$

en appellant L la longueur minimum du fil et V le voltage, afin que le fil ne brûle pas.

L'electro-aimant que nous avons employé était formé d'un barreau de fer doux cylindrique de 20 m/m de diametre environ sur 120 de longueur. Le diametre du fil était approximativement de 6/10e de m/m &c. Le nb de tours nous était inconnu. Chaque rang de spires était isolé au mica.

Il nous fallait avoir une masse en experience dans les mêmes conditions de volume et de distance. Nous avons pris une feuille de clinquant (le platine eut été bien superieur) façonnée en une petite caisse cylindrique de 20 m/m de diametre, c'est dans cette caisse que nous mettions le ferro-silicium pulverisé finement et repandu en une épaisseur uniforme. Cette caisse était suspendue par 3 fils de platine très fins au fleau d'une balance de Becker's Son donnant le 1/10e de milligr. On equilibrait l'ensemble avec l'autre plateau au moyen d'une petite masse

de cuivre.

Nous avons fait deux séries d'expériences ; la 1ère qui nous dispensait d'instruments de mesure électriques a été faite suivant le principe de l'électro-aimant saturé ; la 2e avec un courant faible constant.

<u>1ère série d'expériences</u> : Cette méthode est la plus pratique, car elle permet d'opérer avec un courant quelconque, pourvu qu'il soit suffisant. Elle dispense de toute mesure électrique, mais elle est quelque peu moins précise.

Nous avons opéré sur la masse constante de 25gr de ferrosilicium pesés très exactement, puis on fermait le circuit de l'électro-aimant, il y avait attraction du ferrosil. par une force que l'on équilibrait avec des poids additionnels.

Nous avons commencé par déterminer l'action du courant sur l'ensemble de l'appareil sans métal à analyser.

(Notons en passant, qu'il faut toujours tenir compte dans l'équilibre de l'hystérésis ou retard d'aimantation qui se produit toujours au moment du passage du courant)

Nous avons toujours observé une action variable avec le clinquant, quoique très faible, nous avons opéré avec 3 capsules :

Caps. no 1	poids	3gr,281	poids additionnel à vide	0,0041
" 2		3.628	"	0,0047
" 3	"	2.447	"	0,0033.

En faisant varier le courant tout en le laissant suffisant pour la saturation nous avons obtenu les chiffres suivants :

	1re exper.	2e courant plus intense	3e moins intense
1ère capsule	0.0041	0.0043	0.0040
2e "	0.0047	0.0045	0.0047
3e "	0.0033	0.0036	0,0031

Les valeurs du courant en unités pratiques n'ont pas été mesurées, nous nous contentions de nous dériver sur un courant de 300 Ampères sous 60 volts, en intercalant une résistance aqueuse formée comme suit : On prend des conserves basses (vases à piles) on les remplit d'eau et on les réunit par une lame de plomb à cheval sur les vases, chaque branche de la lame plongeant dans le liquide du vase. On augmentait ou diminuait la résistance en ajoutant de la soude caustique dans l'eau.

ou même en augmentant ou diminuant le nombre des vases.

Dans le dernier tableau ci-dessus, les 1ers chiffres correspondant à 3 vases.
" 2e " " 2 "
" 3e " " 4 "

A ce moment, on introduit dans la capsule en expérience, 25 gr. de ferrosilicium, on tare et on ferme le circuit de l'électro-aimant. (Toutes les expériences ont été faits à 15 m/m du fer doux). Si l'on fait varier la distance l'action attractive est inversement proportionnelle aux carrés des distances (Coulomb)

On tare de nouveau très exactement. Les poids sont proportionnels à la masse de ferrosilicium et à sa teneur en Si.

Dans nos expériences nous nous sommes contentés d'établir une table avec des ferrosiliciums exactement dosés pesant 25 gr. nous comparions ensuite avec les chiffres obtenus en admettant la proportionnalité entre la richesse et l'attraction quand le chiffre obtenu s'intercalait entre deux nombres de la table.

Nous avons dès ces 1res expériences remarqué l'inexacte proportionnalité sauf si l'on tient compte de deux chiffres fixes intermédiaires correspondant à Fe^2Si et $FeSi$. Nous y reviendrons plus loin.

Voici quelques chiffres obtenus :

Richesse en Silicium	Poids additionnels (en plus des 25 gr)
0.00	31.214
5,25	26.192
6,42	25.770
9,91	24,865
12,27	24.191
16,40	23.041
17,01	22.873
20,18	21.995
théorie pour 20% (Fe^2Si)	24.97
22.38	17,501
23.54	17.222
24.33	17.026
27.21	16.349
28.	16.217
28.51	16.101
30.08	15.728
31.48	15.417.
théorie pour 33.33% ($FeSi$)	20.80

" " avec les chiffres de 20% 18.37
" " " " " 31.48% .... 15.002.

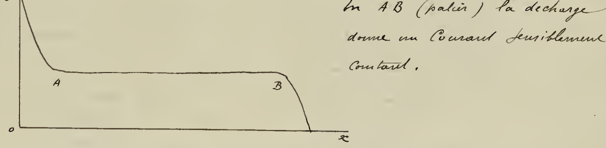
Nous donnons ci dessous la variation correspondante aux 3 intensités de courant d'un tableau précédent ; et pour 2 chiffres seulement :

17.01 % de Si	22.873	22.877	22.872
	3 vases	2 vases	4 vases
28.51 % de Si	16.101	16.1025	16.0993

On voit que l'erreur résultant d'une variation de courant est très faible et qu'il est inutile d'en tenir compte.

<u>2e série d'expériences.</u>– Cette série a été faite avec un courant plus faible et constant.

Le moyen le plus simple d'obtenir un courant constant eut été de se servir d'accumulateurs, à la condition d'opérer dans le palier de la courbe représentative de la décharge ; comme l'indique la courbe ci contre :



En AB (palier) la décharge donne un courant sensiblement constant.

Faute de ce moyen, nous avons employé le dispositif suivant :

Sur un courant primaire d'environ 200 Amp × 50 Volts, donné en circuit fermé, pris lui-même sur un circuit plus intense de 5000 Amp & 200 Volts, par l'intermédiaire d'une résistance aqueuse (solution de soude), on prend le courant en dérivation par* un fil long faisant fonction de résistance (25 m de long. & 2 m/m de diamètre) ; ce fil est enroulé en spires et plongé dans un bac réfrigérant à température sensiblement constante ; ce bac était parcouru par un courant d'eau rapide dont la température oscillait entre 10 & 11° quelquefois mais rarement 12°.

A la suite de cette résistance métallique, se trouvait une résistance aqueuse formée d'un vase identique à ceux décrits plus haut, sauf la dimension des électrodes, et refroidi extérieurement comme la résistance métallique.– Une dernière résistance à fil de platine, réglable terminait ; cette dernière était formée de trois fils doubles parallèles avec curseur à godet de mercure.

Comme indicateur d'ampères, faute d'amperemètre suffisamment sensible, nous avions adopté un dispositif analogue à celui decrit par Mr Job (brevet de sept. 1900) dans le Bull. Soc. chimique (Janv. 1901), par le professeur Ostwald (Zeitschrift für physikalische Chemie - oct. 1900) et par MM. Bredig & Hahn. (Z. f. Electrochemie, nov. 1900).

Un voltmetre ordinaire completait l'appareil. On reglait de façon a avoir ~~la lo~~ un Courant d'intensité Constante, en ramenant le niveau du manomètre de l'appareil amperemètre à un point bien determiné. Ce reglage etait obtenu par tatonnements, en maniant les resistances, soit par l'écartement des lames de Pb. de la resistance liquide, soit par la Composition de ce liquide, soit la resistance de platine à curseurs.

On reglait à un point fixe du manomètre et on operait Comme dans le procédé par saturation. On Comparait avec des echantillons dosés par pesée :

Voici l'un des tableaux de Comparaison.

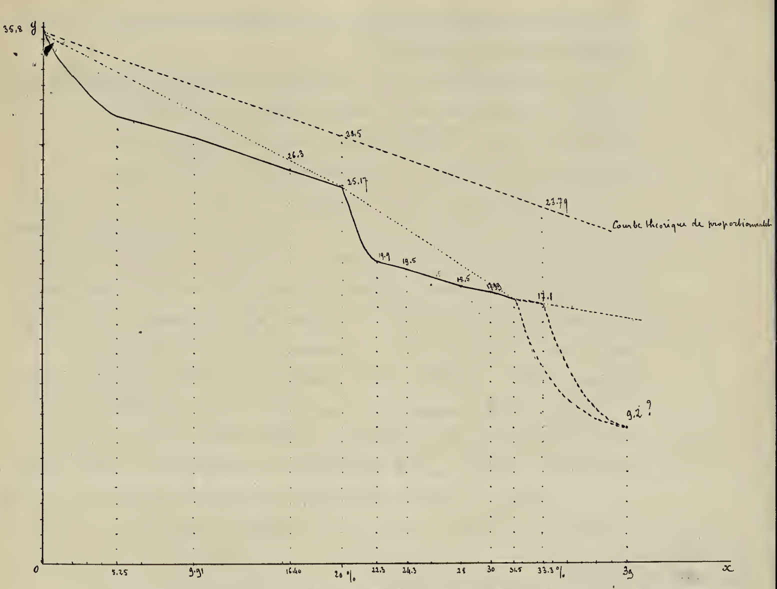
		Richesse en Silicium	Poids additionnels.	
		0. 00 %	3.gr 5823	
		5 25	2. 9955	
		6 42	2. 9500	
		9 91	2. 8453	
Temp. exterieure	24°	12 27	2. 7675	
" du bac.	11°.4	16 40	2. 6341	
		17 01	2. 6164	
		20 18	2. 5172	
		Theorie pour 20 % Fe^2Si	2. 857	(si on admettait la proportionnalité)
		22 38	1. 9985	
		23 54	1. 9723	
		24 33	1. 9499	
		27 21	1. 8723	
		28	1. 8542	
		28 51	1. 8410	
		30 08	1. 7995	
		31 48	1. 7643	
		Theorie pour 33.33 % FeSi	2.379	d°
		d° avec les chiffres de 20 %	2.101	
		d° " 31.48 %	1.717	

Le tableau cité ci dessus a été fait avec les mêmes échantillons que celui deja cité pour les experiences a saturation. Ceci pour la comparaison plus facile.

Comme le montrent les chiffres ci dessus, la balance donne une difference très nette, pour des variations assez faibles de silicium. Ainsi, entre les chiffres de 28 % et 28.51 %. la balance accuse 13 mmg. de difference.

Traduisons ce tableau par une courbe :

En ox les richesses en silicium et en OY les poids additionnels multipliés par 10



Nous n'avons pas de chiffres au dela de 31 % sauf un echantillon à 39% qui nous a donné un chiffre qui calculé approximativement pour l'intensité correspondante au tableau ci-contre donne 0 gr. 92 environ.

Comme on le voit la courbe presente deux points d'inflexion tres nets correspondant à 20% et 33.33 %. Il est probable que la forme de la courbe entre 0 et 5.25 % & 20 et 22.3 est plus proche de la verticale. De plus l'on remarque que la courbe entre les valeurs 0 et 20 & 20 et 33 % est sensiblement une droite, ce qui exclut, semble t-il, tout composé de silicium autre que Fe^2Si & $FeSi$. La courbe au dela de 33 tend vers une autre valeur qui doit etre celle correspondante à $FeSi^2$ (Lebeau). Nous nous proposons de reprendre ces experiences au dela de 33%. Jusqu'ici le manque d'appareils suffisamment sensibles nous a arrêté, etant donné le faible magnetisme des composés plus riches que 33 %.

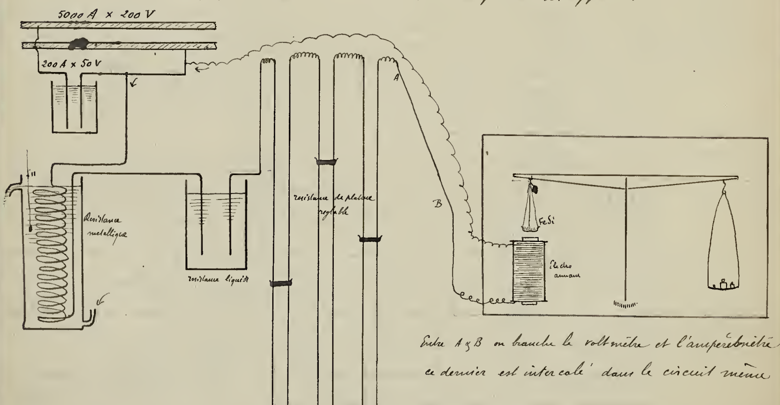
Dans ces expériences, aucune mesure électrique n'est à faire, il suffit d'un régime électrique constant.

On pourrait trouver une équation qui règlerait la valeur de l'attraction en fonction du nombre d'ampères-tours, du poids de ferrosilicium et de la teneur en Si. Il suffirait alors de prendre un poids et un courant quelconque, on mesurerait l'ampérage exact & on ferait deux pesées.

Les quelques expériences que nous avons pu faire nous ont permis de constater que l'action électromagnétique du ferrosilicium varie avec la quantité de ~~fer~~ Silicium existant dans le ferrosil. mais non proportionnellement : la courbe représentative part d'un maximum correspond' au fer pur, passe par deux points particuliers (20 et 33 %) entre lesquels il y a proportionnalité sensible sauf un peu au delà de 20 et 33 (parties verticales de la courbe).

Un peu au delà de 33 % la courbe tombe de 9 à zéro pour les richesses entre 39 et 100 %, ce qui donne une courbe presque parallèle à l'axe des x d'où la difficulté d'opération. Il existe certainement dans cette portion de la courbe un 3e point d'inflexion correspondant à $FeSi^2$ (Lebeau) que nous n'avons pas encore pu isoler des ferrosiliciums industriels supérieurs à 33 %.

Nous donnons ci dessous le schéma de la disposition des appareils :



Entre A & B on branche le voltmètre et l'ampèremètre ce dernier est intercalé dans le circuit même

Une cause d'erreur est occasionnée par la présence du Carbone (2-3%), mais comme on opère avec des échantillons dosés et par comparaison, l'erreur atteint 1/2 % au plus.

Dosage du Carbone. - Le dosage du Carbone est aussi très important, étant donné que les ferrosiliciums sont le plus souvent utilisés en les ajoutant à un fer ou un acier fondus de façon à leur donner une teneur nettement déterminée en Si.

Comme ces fer ou acier sont des "métaux finis", il est important de ne pas leur ajouter une quantité quelconque de Carbone.

Dosage par l'oxygène. - Ce procédé bien connu consiste à brûler le carbone dans un courant d'Oxygène et à peser CO^2 produit. On obtient ainsi de très mauvais résultats, la combustion a lieu très mal & comme le Carbone est en grande partie à l'état de Siliciure de carbone, ce dernier difficilement oxydable reste.

Dosage par le chlore. - Ce procédé connu est excellent, à condition d'être dans un courant de chlore bien exempt d'oxygène, pour deux raisons : 1° l'oxygène peut brûler un peu de Carbone, 2° il peut se faire un peu de Silice qui en présence du carbone est ~~bcat~~ réduite sous l'influence du chlore si la température est un peu élevée, d'où perte de Carbone.

En pratique, il y a toujours un peu de Silice formée, aussi le résidu est grisâtre. Un traitement fluorhydrique enlève cette Silice.

Nouvelle méthode. - Le traitement par le chlore est délicat, à cause de la combustion vive avec étincelles et projections, du fer et du Silicium dans le chlore, il est de plus désagréable et donne des résultats ou trop forts ou trop faibles.

Depuis que Mr Lebeau a montré que le carbone est à l'état de Siliciure de Carbone dans les ferrosiliciums, nous employons la méthode suivante.

Le carbone total est partiellement à l'état de graphite et pour la plus grande partie à l'état de Carborundum. Or, ces deux corps sont inattaquables par l'acide fluorhydrique. On attaque donc un poids connu, ~~et~~ l'opération marche vite, surtout si HFl contient d'avance un peu de fluorure de fer ajouté artificiellement, en y dissolvant préalablement un peu de Fe^2O^3.

Quand l'attaque est terminée, on lave, sèche et pèse. Ce poids correspond à tout le Carbone + le Silicium du Carborundum. (Au microscope le résidu est formé de deux sortes de produits, les uns cristallins et

transparents (SiC.) les autres noirs et opaques (graphite)
On note le poids total très exactement.
On reprend ce résidu par Na OH fondue avec un dixième de AzO^3K.
tout le carbone est brûlé, on termine comme un dosage de silice, que l'on pèse et d'où l'on déduit le silicium.

La différence entre le poids précédent et le poids de ce silicium donne le poids de Carbone.

Cette méthode très exacte, donne toujours des chiffres légèrement plus forts que ceux obtenus avec le chlore.

Dosage du Soufre.

– Les procédés ordinaires sont inapplicables. Ainsi le procédé de Rollet-Campredon, dit par évolution, ne donne aucun résultat satisfaisant, car le ferro silicium est inattaqué par les dissolvants que ce procédé emploie.

Le procédé suivant donne de bons résultats et s'utilise pour le dosage du soufre et du phosphore.

On a proposé l'emploi des bioxydes alcalins, on a de bons résultats, mais les bioxydes commerciaux sont rarement purs, et de plus la température nécessaire pour la fusion, amène une rapide détérioration du matériel. D'autre part, quand le ferro silicium est riche, l'attaque est accompagnée d'une déflagration avec projections et pertes inévitables.

Nous nous sommes arrêtés au procédé suivant, qui permet l'emploi de produits courants dans les laboratoires :

On fond dans un creuset en ferro-nickel (10% fer) 15 gr. de nitrate de potasse et 20 gr de soude pure (exempte de S et Ph.)
La fusion ignée du mélange a lieu bien au dessous du rouge, on y projette par portions de quelques centigrammes le ferro sil. bien pulvérisé on couvre le creuset, il y a production d'une petite effervescence.
Quand tout le métal (2 à 3 gr) a été projeté, on porte au rouge pendant 2 à 3 minutes.

Tout le silicium est à l'état de silicate, le soufre et le phosphore à l'état de sulfates et phosphates, le fer à l'état de ferrite bleu.

Avant refroidissement on plonge dans la masse un fil de nickel

on laisse prendre en masse, puis l'on donne un leger coup de feu pour detacher la masse au bout du fil de Ni. On reprend par l'eau et on sature par AzO^3H <u>en excès</u> et on evapore. L'emploi de AzO^3H evite celui de HCl qui donne des chlorures genant la precipitation des phosphates. De plus, en evaporant on finit par se trouver en presence de AzO^3H pur dont le point d'ebullition (130° environ) permet l'insolubilisation directe de la silice.
On étend d'eau et on filtre.

Pour le dosage du Soufre on termine alors comme un dosage de sulfate a l'etat de SO^4Ba.

Si le dosage de S n'a pas besoin d'une exactitude absolue, on peut employer le dispositif suivant qui evite la pesée, et surtout la filtration et les lavages de SO^4Ba:

Vol. de $BaCl^2$ saturé à ajouter

Vol. de la liqueur de sulfate

graduation en poids par 5 m/mg.

On soude au fond d'un tube a essai legerement etiré, un bout de tube de 3 à 4 m/m de diametre interne. On produit le precipité dans ce tube avec une quantité constante de $BaCl^2$, puis on turbine. Tout SO^4Ba se rassemble au fond, et occupe un volume fixe qu'une graduation prealable transforme en poids de SO^4Ba.

Procedé rapide, mais peu précis, il donne la 2e decimale et permet d'apprecier la 3e decimale.

Dosage du Phosphore.

Quand on a separé la silice de la liqueur azotique precedente, tout le phosphore est à l'etat de phosphate. Or la presence de sels et surtout de chlorures genent la precipitation, les chlorures en ce qu'ils dissolvent les phosphomolybdate, et les sels alcalins en ce qu'ils facilitent la formation de phosphomolybdates doubles.

On s'en debarrasse comme suit : On ppte la liqueur par un très leger excès d'ammoniaque, on filtre et lave rapidement sans insister. Tout le phosphore est précipité avec le fer sous forme de phosphates ferriques plus ou moins basiques.

On remet en dissolution dans AzO^3H que l'on emploie en quantité minimum en l'amenant à d = 1.2. Enfin on produit le precipité courant de phosphomolybdate.

Precautions – Causes d'erreurs :

Il faut avoir eu soin de bien insolubiliser la silice (ébullition d'$AzO^3H = 1.30$)
car la silice donnerait des silicomolybdates insolubles.

Eviter HCl, chlorures et les sels alcalins.

Opérer en solution azotique à d = 1.2.

Faire la précipitation à froid (30-35°)

A ce moment, nous avons un précipité jaune qui devrait contenir 1.628 % de Ph. mais rarement il correspond à cette formule). Il retient toujours un peu de fer. De plus en présence de ce grand excès de fer, il se précipite à la moindre élévation de température, soit un phosphomolybdate plus riche en acide molybdique, soit de l'acide molybdique même. Si bien que le précipité contient moins de 1.628 % de Ph. Ce fait a lieu surtout si l'on atteint 50-60°.

Ces observations ont leur importance en ce que les laboratoires anglais p. ex. pèsent directement ce ppté de phosphomolybdate en lui attribuant 1.628 de Ph. Si bien qu'au lieu de trouver 0.2 % on y a trouvé 0.5 & 0.6 % de Ph. alors que le chiffre de 0.2 était réellement le bon, ceci résultant de nos expériences contrôlées par divers laboratoires français.

Notre méthode de contrôle était basée sur celle de H. Debray (Encyclop. Chimique – Molybdène) Ce n'était plus un pourcentage correspondant à 24 MoO^3 (Carnot) mais bien à 30-35 et dans certains cas 60 et 70 MoO^3, le ppté contenait une forte proportion de MoO^3 libre ; en effet le ppté traité par AzO^3H à 1.2 pendant quelques heures & à froid, perdait jusqu'à 50 % de son poids et il passait en solution de l'acide molybdique.

Pour éviter ces erreurs, il faut toujours redissoudre le précipité dans AzH^3 au demi et le reprécipiter, soit à l'état de phospho molybdate bien défini à 1.628 Ph (Méthode de Carnot) soit à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, ou par dosage à l'urane.

Comme vérification de la pureté du phosphomolybdate pesé, on peut opérer comme suit :

On opère en double ; on trouve déjà des poids différents si la température

n'a pas été rigoureusement identique. En tout cas on détache le ppté de l'un des filtres et on le fond au rouge sombre. Ce phosphomolybdate fondu doit tenir 1.72% de Ph (Meincke) en répondant à la formule 24 MoO^3, P^2O^5

Dans le cas de non reprécipitation il n'y a pas concordance entre les deux chiffres obtenus par simple séchage à 100-105° et celui par calcination, avec leurs facteurs réciproques.

Tels sont les principaux éléments à doser dans ces alliages qui tendent à prendre une grande place dans la métallurgie.

Le ferro silicium est le type du dosage avec ses difficultés. Les mêmes méthodes s'emploient pour les ferro-chromes, ferro-manganèses etc. Le dosage du Cr ou du Mn se fait par les méthodes classiques dans la liqueur de reprise de l'attaque par NaOH et AzO^3K.

En résumé ; le présent mémoire indique :
Un procédé d'attaque par HCl avec Fe^2Cl^6 (dosage du silicium.)
Un nouveau matériel résistant aux alcalis (creusets de NiCo ou de NiFe)
Une cause d'erreur dans l'insolubilisation de la silice (tempᵉ 130°)
" " " " le dosage de Si par densité.
Un procédé électrolytique de dosage de Si.
" électromagnétique de dosage de silicium.
Quelques causes d'erreur dans le dosage du carbone)
Un procédé de dosage de carbone (attaque par HF, puis par NaOH)
Une procédé d'attaque pour le dosage de S et de Ph (NaOH et AzO^3K)
Un moyen rapide de dosage de SO^4Ba, sans pesée, ni filtration)
Quelques causes d'erreur dans le dosage du Phosphore (phosphomolybdate)

Toutes ces méthodes ou ces causes d'erreur, ont été expérimentées depuis une année, concurremment avec d'autres méthodes et contrôlées par de nombreux laboratoires français et étrangers.

Jouve